

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 799 873 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
08.10.1997 Bulletin 1997/41

(51) Int Cl.⁶: **C09D 183/08**, **C03C 17/30**,
C09D 4/00

(21) Numéro de dépôt: **97400701.5**

(22) Date de dépôt: **27.03.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorité: **02.04.1996 FR 9604095**
06.06.1996 FR 9606972

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
• **Azzopardi, Marie-José**
75009 Paris (FR)

• **Talpaert, Xavier**
75020 Paris (FR)
• **Gauthier, Fabienne**
45600 Saint Père sur Loire (FR)

(74) Mandataire: **Muller, René et al**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc
93303 Aubervilliers (FR)

(54) **Composition pour un revêtement non-mouillable, procédé de traitement d'un vitrage à l'aide de la composition et produits obtenus**

(57) La présente invention concerne une composition pour un revêtement hydrophobe et oléophobe comprenant au moins un alkoxysilane fluoré dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium,

un système de solvant(s) aqueux et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Brønsted.

Elle concerne également le traitement d'un vitrage à l'aide de cette composition de revêtement.

EP 0 799 873 A1

Description

La présente invention concerne une composition pour un revêtement non mouillable et son application sur un substrat. Elle concerne également les différents produits entrant dans la constitution de cette composition. Elle concerne, plus précisément, le procédé de fabrication d'un vitrage muni d'un revêtement non mouillable.

Les vitrages envisagés selon l'invention sont des vitrages en verre minéral et/ou organique. Ils sont utilisés, en particulier, dans le domaine aéronautique, ferroviaire ou automobile. Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine du bâtiment ou dans le domaine de l'aménagement intérieur comme, par exemple, des panneaux décoratifs, pour l'ameublement, etc. Le substrat sur lequel la composition de l'invention est susceptible d'être appliquée peut d'autre part être constitué par tout matériau comportant des groupes hydroxyles en surface, tel que des produits verriers revêtus ou non de couches minérales et/ou inorganiques, céramiques, vitrocéramiques - par exemple des plaques chauffantes -, des produits vitrifiés, du béton, des dalles. Les applications envisageables de l'invention sont donc à rechercher dans les domaines aussi différents que ceux du vitrage, de l'électroménager, du bâtiment (fenêtres), des ustensiles de cuisine, du mobilier sanitaire (lavabo, baignoire), des matériaux de construction, etc.

Le caractère de mouillabilité auquel il est fait référence vise le fait que des liquides polaires ou non polaires adhèrent sur le substrat et forment un film gênant. Par mouillabilité, on désigne aussi la tendance des substrats à retenir le givre, ainsi que les poussières ou salissures de toutes natures, traces de doigts, calcaire, insectes, etc.

La présence d'eau, de givre et/ou de salissures entraîne un aspect inesthétique, une éventuelle diminution de la transparence du substrat ainsi qu'une altération de la vision à travers celui-ci. Ces dernières sont particulièrement gênantes lorsque le substrat est un vitrage utilisé dans le domaine du transport.

On connaît différents types de revêtements non mouillables. Les demandes de brevets EP 492 417, EP 492 545 et EP 672 779 divulguent en particulier une couche non mouillable obtenue à partir d'organosilanes fluorés. Selon ces documents, cette couche est obtenue en appliquant sur la surface d'un substrat une solution contenant des organosilanes fluorés dans un solvant organique non aqueux. Comme solvant organique non aqueux, le document EP 492 545 cite, en particulier, du n-hexadécane, du toluène, du xylène, etc. Ces solvants sont particulièrement appropriés pour un chlorosilane fluoré. Il est également possible, selon ce document, d'utiliser un alcool méthylique ou éthylique comme solvant lorsque le silane fluoré est un alkoxysilane fluoré. Cependant, il est nécessaire de procéder au dépôt de la couche à l'abri de l'humidité, ce qui pose des problèmes pratiques de mise en oeuvre.

L'invention a pour but de procurer une composition pour un revêtement dont les propriétés de mouillabilité soient satisfaisantes et dont le procédé de dépôt soit particulièrement simple et pratique. La composition de l'invention peut, en particulier, être déposée à la surface d'un substrat en présence d'humidité et notamment à l'atmosphère environnante sans restriction d'humidité.

L'invention concerne une composition hydrophobe et oléophobe. Cette composition comprend, selon l'invention, au moins un alkoxysilane fluoré dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium, un système de solvant(s) aqueux et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted.

En plus des effets hydrophobe, oléophobe, anti-pluie, anti-givre, anti-salissure, anti-calcaire, etc. procurés par cette composition, d'autres avantages sont obtenus en cas de couches ou empilements fonctionnels sous-jacents. Ce cas fait notamment référence à la demande EP-A1-0 692 463 décrivant un vitrage comprenant un substrat en verre, un empilement fonctionnel, notamment antireflet, bas-émissif et/ou conducteur, recouvert par une couche hydrophobe et oléophobe.

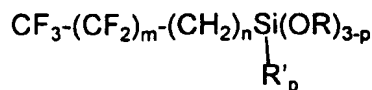
Dans une telle configuration, la composition de l'invention protège l'empilement fonctionnel vis-à-vis des conditions climatiques, ou d'une éventuelle attaque chimique, hydrolytique se traduisant, dans ce dernier cas, par une amélioration de la tenue aux atmosphères chaudes et humides et par des résultats supérieurs dans les essais au brouillard salin neutre. On obtient donc une augmentation de la durabilité, voire une quasi-permanence garantie de la fonction antireflet, ou bas-émissive sous-jacente.

De plus, la propriété anti-adhérente du revêtement hydrophobe et oléophobe selon l'invention est particulièrement appréciable lorsqu'il recouvre une couche ou un empilement antireflet, car ces derniers se caractérisent au contraire par la persistance de toutes traces indésirables sur leur surface.

On comprend par solvant aqueux tout type de solvant susceptible à la fois de solubiliser et d'hydrolyser l'alkoxysilane fluoré. Il s'agit, de préférence, d'un mélange de deux constituants : un solvant susceptible de solubiliser l'alkoxysilane fluoré et, éventuellement le catalyseur, et un composé aqueux susceptible d'hydrolyser ledit silane en présence du catalyseur. Comme solvant on choisit avantageusement un alcool, par exemple un alcool de faible poids moléculaire comme le méthanol, l'éthanol, le butanol ou l'isopropanol. Comme composé aqueux, on comprend un composé susceptible de libérer des protons H^+ . Il s'agit avantageusement de l'eau.

Les silanes fluorés utilisés selon l'invention comportent une fonction hydrolysable susceptible de former des silanols de formule $Si-OH$. La nature de cette fonction influe sur la vitesse d'hydrolyse dudit silane. Elle est choisie de manière à permettre le dépôt de la composition sur le substrat à l'atmosphère environnante. Il s'agit d'une fonction alkoxy.

Les groupements fluor de l'alkoxysilane confèrent à la couche obtenue une hydrophobie et une oléophobie particulièrement marquées. Il confère, en outre, une bonne résistance aux rayonnements ultraviolets. Les alkoxysilanes fluorés utilisés selon l'invention sont avantageusement des perfluoroalkoxysilanes de formule :

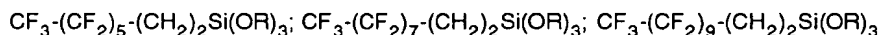


avec :

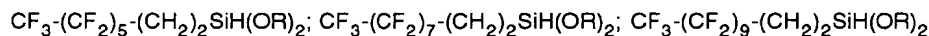
- m = 0 à 15
- n = 1 à 5
- p = 0, 1, 2
- R = alkyl
- R' = alkyl ou H

La longueur de la chaîne carbonée de l'organosilane est, de préférence, relativement longue. Avantageusement, le nombre de carbones fluorés est plus important que le nombre de carbones alkyls afin de conférer une densité plus importante en fluor vers l'extérieur : m est avantageusement au moins le double de n.

L'alkoxysilane fluoré utilisé de façon préférée selon l'invention est choisi parmi les perfluorotrialkoxysilanes suivants, seuls ou en mélange :



- R est un alkyl, de préférence un méthyl ou un éthyl ; il peut également être choisi parmi les perfluorodialkoxysilanes suivants, seuls ou en mélange :



- R est un alkyl, de préférence un méthyl ou un éthyl.

La proportion d'alkoxysilane fluoré est comprise entre 0,05 et 5 % en poids par rapport à la composition et, de préférence, est comprise entre 1 et 3 % en poids.

Les proportions des différents constituants de la composition influent sur le caractère de mouillabilité du revêtement obtenu. La proportion du composé aqueux, par exemple de l'eau, par rapport au solvant proprement dit, par exemple un alcool, est comprise entre 3 et 20 % en volume et, de préférence, est de l'ordre de 10 % en volume. Ainsi, sans que l'invention soit liée à ce type d'interprétation, les alkoxysilanes présents dans un système de solvant(s) aqueux peuvent commencer à s'hydrolyser pour former des silanols susceptibles de réagir avec les groupes réactifs à la surface du substrat. Or, une proportion trop importante de silanes hydrolysés peut conduire à une homopolymérisation. Le nombre de silanols susceptibles de réagir avec la surface du substrat est alors diminué. De même, une proportion trop faible de silanes hydrolysés peut conduire à un nombre trop faible de silanes fixés à la surface du substrat.

Le catalyseur selon l'invention permet de catalyser la réaction d'hydrolyse. Il est choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted, c'est-à-dire qu'il est susceptible de libérer un ion H⁺ ou un ion OH⁻. Il s'agit par exemple d'un acide tel que l'acide chlorhydrique ou acétique. Sa proportion influe également sur le caractère de mouillabilité du revêtement. Elle est comprise entre 0,005 et 20 % en poids par rapport à la composition et est, de préférence, de l'ordre de 10 % en poids par rapport à la composition.

Le revêtement est obtenu par réaction des alkoxysilanes hydrolysés avec les groupes réactifs de la surface du substrat. C'est une liaison de type covalent. La structure générale de la couche est alors globalement, pour un organosilane, une liaison covalente au point de fixation sur la surface du substrat et une ou deux liaisons covalentes avec des molécules d'organosilanes voisines par les autres fonctions hydrolysables.

L'épaisseur de la couche obtenue est comprise entre 10 et 150 Angströms et, de préférence, entre 10 et 100 Angströms. Il s'agit d'une couche transparente, n'altérant pas la transparence et la vision à travers le substrat.

La composition selon l'invention est appliquée sur au moins une partie de la surface d'un substrat comprenant des groupes notamment OH susceptibles de réagir avec le silane hydrolysé de la composition. Le substrat peut être un

verre minéral, une matière plastique, telle que par exemple du polycarbonate, ou un support revêtu d'au moins une couche minérale et/ou inorganique.

Comme couches, on peut citer, par exemple, des couches fonctionnelles telles que des couches anti-rayures, anti-abrasion, anti-reflets, des couches décoratives, bas-émissives comme mentionné précédemment.

La composition de l'invention peut aussi être déposée sur une couche au moins partiellement dégradée. Cette dégradation peut être, par exemple, due au vieillissement naturel ou à une abrasion mécanique ou chimique. Il peut s'agir d'une abrasion due aux frottements des essuie-glace ou à l'impact de la pluie, de la grêle, de chocs. La couche régénérée sur une couche dégradée étant aussi performante que la couche initiale, il n'est pas nécessaire de procéder à une préparation de surface telle qu'une abrasion, un polissage avant de procéder au dépôt de la composition de l'invention.

Néanmoins, la durabilité de la couche selon l'invention peut, le cas échéant et avantageusement, être améliorée par un traitement préalable du substrat à l'aide d'une composition de primage contenant un silane du type SiX_4 , avec X étant une fonction hydrolysable par exemple chlorée ou alkoxy.

En effet, un primage augmente la réactivité du verre, qui a pour conséquence une amélioration de l'accrochage du silane fluoré. De plus, le primage désorganise la couche fluorée, et permet donc de la former en épaisseurs plus importantes, au moins égales à 100 Angströms, sans toutefois excéder 500 Angströms: il ne s'agit pas de couche monomoléculaires. L'augmentation de la quantité de fluor déposé ainsi obtenue se traduit par une durabilité accrue dans des conditions d'exposition au rayonnement ultraviolet.

D'autre part, aux valeurs susmentionnées de l'épaisseur de la couche fluorée, une rayure de celle-ci n'est pas visible à l'oeil nu.

L'invention concerne également le procédé de fabrication d'un vitrage muni d'un revêtement hydrophobe et oléophobe.

Le procédé de fabrication du vitrage comprend plus précisément les étapes suivantes :

- fabrication de la composition susceptible de constituer la couche hydrophobe et oléophobe,
- fabrication, le cas échéant, de la composition de primage,
- dépôt de ladite composition sur au moins une partie de la surface du vitrage qui, le cas échéant, a été traitée par la composition de primage.

La fabrication de la composition comprend notamment le mélange de l'alkoxysilane fluoré de l'invention avec un système solvant aqueux et au moins un catalyseur. Ce mélange peut se faire en présence d'humidité et notamment à l'atmosphère environnante. Le produit obtenu est une solution réactive par exemple pendant 24 heures. Cette solution est déposée sur au moins une partie de la surface du vitrage, de préférence entre 10 minutes et une heure après sa fabrication. Le dépôt s'effectue par mise en contact du vitrage avec la solution. Cette mise en contact peut se faire par tout moyen, par exemple par coulée, pulvérisation, centrifugation, immersion, trempé, au moyen d'un rouleau enducteur ou d'une brosse ou, de préférence, par chiffonnage. Le substrat peut être à température ambiante ou chauffé à une température inférieure à 300°C. Au-delà de 300°C, la couche risque de se dégrader.

Le traitement de primage peut être réalisé par la mise en oeuvre du même procédé de dépôt que celui utilisé pour le dépôt de la couche hydrophobe et oléophobe et en utilisant le même système de solvant aqueux et de catalyseur. La composition de primage peut contenir de 0,001 à 5 % en poids de SiX_4 . Le traitement par la composition de primage a pour effet d'augmenter le nombre de sites réactifs (sites hydroxyles) du substrat.

La surface du vitrage à enduire doit être propre. La propreté du vitrage détermine le nombre de sites réactifs du substrat susceptibles de réagir avec les groupements alkoxysilanes hydrolysés. Elle a pour but d'éviter la présence de toutes les contaminations, essentiellement organiques, adsorbées à la surface du substrat et susceptibles de s'opposer à la réaction des alkoxysilanes hydrolysés sur les sites réactifs du substrat. La surface du vitrage est préalablement nettoyée, par exemple à l'aide d'un tensioactif.

Les substrats préparés avec les couches de l'invention sont à la fois hydrophobes et oléophobes. Ils résistent bien aux rayonnements ultraviolets, aux agressions chimiques et à l'abrasion mécanique. Ils sont avantageusement utilisés comme substrats anti-pluie, anti-givre, anti-salissures, anti-contaminants, anti-calcaire, ... Ils sont particulièrement utilisés comme vitrages dans des véhicules terrestres, aéronautiques ou pour des bâtiments.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent les caractéristiques et avantages de l'invention :

- l'exemple 1 illustre le caractère non mouillable de la couche selon l'invention,
- l'exemple 2 est un exemple comparatif de l'exemple 1,
- l'exemple 3 illustre la résistance à l'abrasion d'une variante de l'invention,
- l'exemple 4 est un exemple comparatif de l'exemple 3,
- les exemples 5a et 5b illustrent un traitement préalable du substrat par une composition de primage.

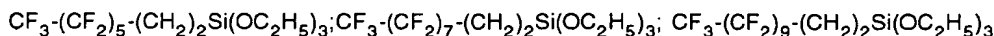
EP 0 799 873 A1

La résistance à l'abrasion de la couche est mesurée par le test dit « d'essuie-glace ». Les échantillons sont soumis à l'action d'un balai d'environ 50 cm de long et exerçant une force de 45 Newtons sur l'échantillon. Après un nombre donné d'allers et de retours du balai, l'angle de contact d'une goutte d'eau est mesuré.

5 EXEMPLE 1

Quatre échantillons de verre flotté silico-sodo-calcique sont nettoyés.

Chaque échantillon est traité au moyen d'une solution contenant un mélange de perfluorotrialkoxysilane de formule :



dans un système de solvants aqueux comprenant de l'éthanol, un catalyseur, en l'occurrence de l'acide acétique, et de l'eau. La solution est appliquée par chiffonnage. Seules les proportions de ces différents constituants varient selon les échantillons. De l'éthanol à 95 % est utilisé. Dans le tableau suivant, les proportions d'alcool à 95 % ont été converties en pourcentages correspondants d'alcool absolu et d'eau. L'hydrophobie de la couche ainsi constituée est quantifiée en mesurant l'angle de contact θ d'une goutte d'eau sur ladite couche.

Les résultats sont les suivants :

Echantillon	% éthanol absolu	% eau	% acide acétique	% silane	θ eau
1	85,5	4,5	10	0,1	90°
2	85,5	4,5	10	3	105 à 110°
3	76	14	10	0,1	100 à 105°
4	76	14	10	3	105 à 110°

On considère que le caractère non mouillable de la couche est satisfaisant lorsque l'angle de contact initial d'une goutte d'eau sur ladite couche est supérieur à 90°.

Cet exemple illustre le caractère hydrophobe de la couche obtenue.

EXEMPLE 2 - EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple est un exemple comparatif de l'exemple 1.

Quatre échantillons sont traités de la même manière que dans l'exemple 1 excepté que les compositions utilisées ne comprennent pas de catalyseur. Les proportions des constituants du système de solvant(s) varient également. L'éthanol utilisé est de l'éthanol à 95 %. Dans le tableau ci-dessous, les proportions d'alcool à 95 % ont été converties en pourcentages correspondant d'alcool absolu et d'eau.

Les résultats sont les suivants :

Echantillon	% éthanol absolu	% eau	% silane	θ eau
1	95	5	0,1	61 à 70°
2	95	5	3	56 à 80°
3	85,5	14,5	0,1	40 à 70°
4	85,5	14,5	3	70 à 80°

Le caractère non mouillable des couches obtenues ne donne pas entièrement satisfaction : les angles de contact d'une goutte d'eau sur la couche sont inférieurs à 90°.

EXEMPLE 3

Un échantillon de verre flotté de type silico-sodo-calcique subit quatre traitements successifs avec une solution identique à celle utilisée pour traiter l'échantillon n° 4 de l'exemple 1. La sous-couche sur laquelle est déposée par chiffonnage la composition de l'invention est, à chaque fois, préalablement dégradée par le test dit « d'essuie-glace ».

Les résultats sont les suivants :

	Mouillabilité de la sous-couche		Mouillabilité de la couche obtenue	
	θ	Nombre de cycles d'essuie-glace utilisés pour dégrader la couche	θ initial	θ après le test d'essuie-glace
1er traitement	-	-	105-110°	60° (50.000 cycles)
2ème traitement	60°	50.000	100-105°	65° (70.000 cycles)
3ème traitement	65°	70.000	110°	70° (100.000 cycles)
4ème traitement	70°	100.000	115°	70° (100.000 cycles)

On considère que la résistance à l'abrasion de la couche est satisfaisante si l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la couche est supérieur à 60° après le test d'essuie-glace.

Cet exemple illustre une résistance améliorée de la couche obtenue sur une sous-couche au moins partiellement dégradée.

Les régénérations sur des couches précédemment dégradées au test d'essuie-glace avion présentent des tenues au moins équivalentes et, dans certains cas, supérieures à celles de la couche initiale. On a initialement θ eau \approx 60° après 50.000 cycles d'essuie-glace avion. Après 3 ou 4 cycles d'abrasion à l'essuie-glace avion et de réapplication de la couche anti-pluie, on atteint θ eau \approx 60° après 100.000 cycles d'essuie-glace avion.

EXEMPLE 4 - EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple est un exemple comparatif de l'exemple 3. Un échantillon de verre flotté de type silico-sodo-calcique subit deux traitements à l'aide d'une solution contenant 0,5 % en volume d'un chlorosilane fluoré de formule : $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ dans un solvant non aqueux tel que le décane. Comme dans l'exemple 3, la première couche obtenue par le premier traitement est dégradée à l'aide du test dit « d'essuie-glace » avant de déposer la deuxième couche.

Les résultats sont les suivants :

	Mouillabilité de la sous-couche		Mouillabilité de la couche obtenue	
	θ	Nombre de cycles d'essuie-glace utilisés pour dégrader la couche	θ initial	θ après le test d'essuie-glace
1er traitement	-	-	100-105°	70° (50.000 cycles)
2ème traitement	65-80°	50.000	95-110°	55° (50.000 cycles)

Cet exemple illustre la mauvaise résistance à l'abrasion d'une couche de l'art antérieur déposée sur une sous-couche au moins partiellement dégradée : l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la couche obtenue ayant subi 50.000 cycles d'essuie-glace est inférieur à 60° en moyenne.

EXEMPLES 5a ET 5b

On opère comme dans le cas de l'échantillon 4 de l'exemple 1 sauf que l'on traite le substrat au préalable par une composition de primage contenant 76 parties d'éthanol absolu, 14 parties d'eau, 10 parties d'acide acétique et 1 partie de silane de type SiX_4 , à savoir une partie de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ pour l'exemple 5a et une partie de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ pour l'exemple 5b.

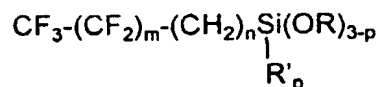
Les résultats sont les suivants :

Exemple	θ initial	θ après le test d'essuie-glace
5a	105°	100° après 250.000 cycles
5b	110°	90° après 100.000 cycles

Comparés au premier traitement du tableau de l'exemple 3, on note une amélioration significative de la tenue de la couche hydrophobe et oléophobe au test d'essuie-glace.

Revendications

1. Composition pour un revêtement hydrophobe et oléophobe comprenant au moins un alkoxysilane fluoré, dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium, un système de solvant(s) aqueux et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le système de solvant(s) aqueux comprend au moins un alcool et de l'eau.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'alcool est un alcanol choisi, de préférence, parmi le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol.
4. Composition selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que la proportion d'eau par rapport à l'alcool est comprise entre 3 et 20 % en volume et est, de préférence, de l'ordre de 10 %.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'alkoxysilane fluoré est un perfluoroalkylalkoxysilane de formule :



avec :

- $m = 0$ à 15
- $n = 1$ à 5
- $p = 0, 1, 2$
- $R = \text{alkyls}$
- $R' = \text{alkyl ou H}$

6. Procédé de fabrication d'un vitrage muni, sur au moins une partie de sa surface, d'une couche hydrophobe et oléophobe, caractérisé en ce qu'il comprend notamment les étapes suivantes :
 - préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5, obtenue à partir d'un mélange d'un alkoxysilane fluoré dont la fonction alkoxy est directement liée à un atome de silicium avec un système de solvant(s) aqueux et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Bronsted,
 - dépôt de ladite composition sur au moins une partie de la surface d'un vitrage,
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dépôt de la composition se fait par chiffonnage.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0701

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	FR 2 674 862 A (CORNING FRANCE) 9 Octobre 1992 * revendications 1-11 * * page 2, ligne 15 - ligne 29 * ---	1-14	C09D183/08 C03C17/30 C09D4/00
X	EP 0 548 775 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 30 Juin 1993 * revendications 1-11 * ---	1-14	
P,X	EP 0 738 771 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 23 Octobre 1996 * revendications 1-8 * ---	1	
X	EP 0 657 393 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 14 Juin 1995 * revendications 1-6 * * page 3, ligne 10 - ligne 23 * ---	1-14	
A	WO 96 06895 A (XAAR LTD ; GRIFFIN MARY CATHERINE AMBROSE (GB); HOWARTH LESLIE GEOR) 7 Mars 1996 * revendications 1-11,26-41 * * page 1, alinéa 1-3 * * page 2, alinéa 2 * * page 14, alinéa 3 - page 15, alinéa 2 * * page 18, alinéa 1-3 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C09D C03C
A	US 5 266 222 A (WILLIS PAUL B ET AL) 30 Novembre 1993 * revendications 1-30 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 Juillet 1997	Examineur Depijper, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (12/92) (P/C/G)